

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-212598  
(P2003-212598A)

(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 3 C 17/25		C 0 3 C 17/25	A 4 G 0 5 9
19/00		19/00	A 4 K 0 3 1
C 0 4 B 41/87		C 0 4 B 41/87	J
41/91		41/91	B
			D
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2002-305754 (P2002-305754)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県周南市開成町4560番地
(22) 出願日	平成14年10月21日 (2002. 10. 21)	(72) 発明者	高橋 小弥太 神奈川県相模原市大野台 2-13-17
(31) 優先権主張番号	特願2001-347239 (P2001-347239)	(72) 発明者	岡本 美智雄 東京都町田市常盤町3208-86
(32) 優先日	平成13年11月13日 (2001. 11. 13)	(72) 発明者	阿部 昌則 横浜市港北区綱島西 5-22-12
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-347240 (P2001-347240)		
(32) 優先日	平成13年11月13日 (2001. 11. 13)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 石英ガラス部品及びセラミック部品並びにそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】半導体等のプレクリーニング装置や成膜装置に用いられる石英ガラス部品およびセラミック部品では、その使用中に部品自体の剥離、部品表面に付着する膜状物質の剥離、及びプラズマによる部品表面の腐食による製品の汚染、並びに部品の短寿命化及び頻繁な部品交換による生産性の低下等の問題があった。

【解決の手段】半導体等の成膜装置及びプレクリーニング装置に用いる石英ガラス及びセラミックの部品において、表面がセラミック溶射膜で被覆され、なおかつ表面粗さ R a が 5 ~ 20 μm に制御されたものは膜状物質の付着性が高く、表面粗さ R a が 1 ~ 5 μm に制御されたものでは耐プラズマ性が高く、さらにセラミック溶射膜を形成する基材の表面に溶射膜に対するアンカー効果の大きい溝形状を形成したものであるものでは基材に対するセラミック溶射膜自体の剥離がなく、耐久性が高い。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】石英ガラス基材上に表面粗さ $R_a$ が $5\sim 20\mu m$ で相対密度が $70\sim 97\%$ であるセラミック溶射膜が形成されていることを特徴とする石英ガラス部品。

【請求項2】石英ガラス基材上の表面粗さ $R_a$ が $5\sim 15\mu m$ 、当該石英ガラス基材表面のマイクロクラックの平均長さが $1\sim 100\mu m$ 、尚且つ当該マイクロクラックの石英ガラス基材表面に対する平均角度が $10\sim 70^\circ$ である石英ガラス基材上に、表面粗さ $R_a$ が $5\sim 20\mu m$ 、相対密度が $70\sim 97\%$ であるセラミック溶射膜が形成されていることを特徴とする請求項1に記載の石英ガラス部品。

【請求項3】幅が $5\sim 50\mu m$ の溝を $10\sim 200$ 本/mm有する石英ガラス基材面上に、セラミックス溶射膜の表面粗さ $R_a$ が $1\sim 20\mu m$ のセラミック溶射膜が形成されていることを特徴とする石英ガラス部品。

【請求項4】幅が $5\sim 50\mu m$ 、長さが $10\sim 200\mu m$ の溝を $10\sim 200$ 本/mm有する石英ガラス基材面上に、セラミック溶射膜の表面粗さ $R_a$ が $1\sim 20\mu m$ のセラミック溶射膜が形成されていることを特徴とする請求項3に記載の石英ガラス部品。

【請求項5】前記セラミック溶射膜がアルミナ、部分安定化ジルコニア、又はマグネシア-アルミナスピネルであることを特徴とする請求項1～4に記載の石英ガラス部品

【請求項6】セラミック基材上に表面粗さ $R_a$ が $5\sim 20\mu m$ のセラミック溶射膜が形成されていることを特徴とするセラミック部品。

【請求項7】前記セラミック溶射膜が $\alpha$ -アルミナ、部分安定化ジルコニア、又はマグネシア-アルミナスピネルであることを特徴とする請求項6に記載のセラミック部品。

【請求項8】石英ガラス基材上に、平均粒径が $30\sim 60\mu m$ の原料粉末を用い、プラズマ溶射法によりセラミック溶射膜を形成すること特徴とする請求項1～5に記載の石英ガラス部品の製造方法。

【請求項9】プラズマガンと石英ガラス基材間距離を $140\sim 180$ mmの範囲で、プラズマガスに少なくとも水素を $10\sim 50\%$ 加えてプラズマ溶射し、セラミック溶射膜を形成することを特徴とする請求項1～5に記載の石英ガラス部品の製造方法。

【請求項10】石英ガラス基材表面を球状のグリットでブラストした後、プラズマガンと基材間距離を $140\sim 180$ mmの範囲で、プラズマガスに少なくとも水素を $10\sim 50\%$ 加えてプラズマ溶射し、セラミック溶射膜を形成することを特徴とする請求項1～5に記載の石英ガラス部品の製造方法。

【請求項11】石英ガラス基材の表面をブラスト加工した後、少なくともフッ酸を含む酸でエッチング処理し、その後、セラミック溶射膜をプラズマ溶射法によって形

成することを特徴とする請求項1～5に記載の石英ガラス部品の製造方法。

【請求項12】石英ガラス基材の表面をブラスト加工した後、少なくともフッ酸を含む酸でエッチング処理し、プラズマガンと基材との距離を $140\sim 180$ mmの範囲で、プラズマガスに少なくとも水素を $10\sim 50\%$ 加えてプラズマ溶射すること特徴とする請求項1～5の石英ガラス部品の製造方法。

【請求項13】セラミック基材の表面をブラスト加工した後、平均粒径が $30\sim 60\mu m$ の原料粉末を用いたプラズマ溶射法によりセラミック溶射膜を形成すること特徴とする請求項6又は請求項7に記載のセラミック部品の製造方法。

【請求項14】セラミック基材の表面をブラスト加工した後、少なくともフッ酸を含む酸でエッチング処理し、プラズマガンと基材との距離を $140\sim 180$ mmの範囲で、プラズマガスに少なくとも水素を $10\sim 50\%$ 加えてプラズマ溶射すること特徴とする請求項6又は請求項7のセラミック部品の製造方法。

【請求項15】セラミック基材の表面をブラスト加工した後、プラズマガンと基板との距離を $140\sim 180$ mmの範囲で、プラズマガスに少なくとも水素を $10\sim 50\%$ 加えてプラズマ溶射してセラミック溶射膜を形成した後、 $1000^\circ C$ 以上 $1600^\circ C$ 以下で熱処理することを特徴とする請求項6又は請求項7に記載のセラミック部品の製造方法。

【請求項16】セラミックス基材の表面をブラスト加工した後、少なくともフッ酸を含む酸でエッチング処理した後、プラズマガンと基材との距離を $140\sim 180$ mmの範囲で、プラズマガスに少なくとも水素を $10\sim 50\%$ 加えてプラズマ溶射してセラミックス溶射膜を形成し、さらに $1000^\circ C$ 以上 $1600^\circ C$ 以下で熱処理することを特徴とする請求項6又は請求項7に記載のセラミック部品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体等の製造における成膜装置、プレクリーニング装置に用いる石英ガラス部品及びセラミック部品に係るものである。本発明の石英ガラス部品及びセラミック部品は、成膜、プレクリーニング操作の際に装置内の部品に付着する膜状物質の剥離による発塵を防止し、また装置内で発生するプラズマに対する部品の耐久性を著しく向上するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体等の製品基板の成膜、プレクリーニングでは、成膜装置、プレクリーニング装置内部に用いる部品に膜状物質が付着する。これらの部品を成膜、プレクリーニングで連続使用すると、付着した膜状物質が厚くなり、それらが剥離して装置内の発塵となり、装

置内及び製品基板を汚染することが知られている。また成膜装置、プレクリーニング装置では装置内でプラズマが発生するが、プラズマが部品の表面を腐食し、部品の劣化、及びそれに伴う発塵の問題も生じていた。これらの現象は製品基板の品質低下や歩留まり低下の原因となり、大きな問題であった。

【0003】従来、付着した膜状物質の剥離による発塵を低減する方法としては、部品の表面にブラスト処理を施して表面を梨地状にして膜状物質の付着性を大きくする方法が知られている。例えば、米国特許第5460689号明細書では、石英ベルジャーの内面への飛来粒子の付着性を向上させる為、ブラスト処理を施すことが記載されている。またセラミックシリンダーに堆積する膜状物質の付着性を向上させる為、表面にブラスト加工を施すことが記載されている。(例えば、特許文献1参照)しかし、石英ガラスをブラスト加工した粗面は、強度が弱い部分や割れて剥がれかけたかけらがあり、膜状物質が付着しにくい、或いは剥がれ易いという問題があった。一方、石英ガラスをブラスト加工した後、フッ酸溶液でエッチング処理する方法も開示されている。(例えば、特許文献2)しかし石英ガラスをブラストした表面をフッ酸溶液でエッチング処理した表面は、膜状物質が付着し易い場所とそうでない場所ができるために、直接その上に付着した場合、付着性が十分でないという問題があった。

【0004】部品への膜状物質の付着性を向上させるため、部品の表面にモリブデン、タングステン、アルミニウム、タングステンカーバイドなどの金属或いは金属炭化物のプラズマ溶射膜を形成し、付着した膜状物質の剥離を防止する方法も提案されている。(例えば、特許文献3、4参照)しかしこれらで提案されている溶射膜は金属或いは金属炭化物の溶射膜であったため、膜状物質の付着性は十分なものではなかった。

【0005】成膜装置、プラズマクリーニング装置では、プラズマによる部品の表面腐食と劣化、及びそれに伴う発塵についても従来から問題が指摘されている。これらの装置で使われる石英ガラス部品は、プラズマにより侵食され、発生した石英ミストが製品基板に付着して歩留りを低下する。また石英ガラス部品の劣化に伴い、部品交換の回数が増大するため、装置の稼働時間が低下するという問題が指摘されている。(例えば、特許文献5参照)このような問題を解決するために石英ガラス部品の表面に石英よりプラズマに対して高い耐久性を有するアルミナ系セラミックの緻密な溶射膜を爆発溶射により形成することが開示されている。(例えば、特許文献6参照)また石英やアルミナのベルジャーの表面にプラズマに対してアルミナよりもさらに高い耐食性を有する第3a族化合物あるいは、第3a族化合物とアルミナからなる、特にイットリアとアルミナからなるセラミック溶射膜を形成することが開示されている。(例えば特許

文献7参照)しかしこれらの方法では、耐プラズマ性についてはある程度の効果は得られるものの、膜状付着物の付着性の改善について何ら示唆を与えるものではなかった。

【0006】このように金属溶射膜の先行文献では、膜状物質の付着性の改善には溶射膜が利用できることが示唆されているが、溶射膜に対する膜状物質の付着性を高める具体的な形状、或いはその様な溶射膜の表面形状を実施する方法を具体的に実現可能な形で示唆する文献はなかった。またセラミック溶射膜は耐プラズマ性に優れることは知られているが、膜状物質の付着性を満足するセラミック溶射膜を具体的に実現する方法を開示した文献は見当たらない。

【0007】例えば、セラミック溶射膜の表面形状を具体的にコントロールする方法を示唆する文献がある。

(例えば、非特許文献1参照)当該文献には、純アルゴン雰囲気でのプラズマ溶射において、スプレーガンと基板との距離を長くすることによってセラミック溶射膜の表面形状が粗く出来ることが報告されている。しかし、当該文献の方法で得られる溶射膜の表面形状は凹凸が大きすぎ、溶射膜自体の表面の強度、膜状物質の付着性について十分な効果が期待できるものではなかった。

【0008】

【特許文献1】米国特許第6319842号

【特許文献2】特開平8-104541号公報

【特許文献3】特開昭60-120515号公報

【特許文献4】特開平4-268065号公報

【特許文献5】特開昭63-13333号公報

【特許文献6】特開平8-339895号公報

【特許文献7】特開2001-226773号公報

【非特許文献1】Proceeding of the 15th International Thermal Spray Conference, 25-29 May 1998

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従来、半導体等の製品基板の成膜装置やプラズマクリーニング装置に用いる石英ガラス部品及びセラミック部品では、膜状物質の付着性、或いは耐プラズマ性を十分に満足するものがなく、成膜又はプレクリーニングを長時間連続的にすることが出来なかった。本発明は、半導体等の製品基板の成膜やプレクリーニングの装置内に用いる石英ガラス部品及びセラミックス部品であり、堆積する膜状物質の付着性、或いは耐プラズマ性が高く、長時間の連続使用が可能な優れた部品を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上述のような現状に鑑み、鋭意検討を行った結果、石英ガラス面上にセラミック溶射膜を形成した石英ガラス部品において、その表面粗さRaが特に5~20 $\mu$ mで、なおかつ

相対密度が70～97%であるセラミック溶射膜を形成した石英ガラス部品では膜状物質の付着性が優れることを見出した。また特定のブラスト加工、或いはブラスト加工とフッ酸を含む酸によるエッチングの組み合わせで処理することによって表面に幅5～50  $\mu\text{m}$ の溝を有する石英ガラスにセラミック溶射膜を形成した石英ガラス部品では、セラミック溶射膜が石英ガラスに対する密着性に特に優れ、なおかつ耐プラズマ性(Raが1～5  $\mu\text{m}$ )或いは膜状物質の付着性(Raが5～20  $\mu\text{m}$ )に優れることを見出した。さらにセラミック基材上にセラミックス溶射膜を形成したセラミックス部品においても、表面粗さRaが5～20  $\mu\text{m}$ のセラミック溶射膜を形成したセラミック部品では、膜状物質の付着性が高いことを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

【0011】以下に本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明の石英ガラス部品は、石英ガラス基材上に表面粗さRaが5～20  $\mu\text{m}$ で相対密度が70～97%のセラミック溶射膜が形成されていることを特徴とする石英ガラス部品である。

【0013】本発明で言う石英ガラス基材上とは、少なくとも石英ガラス部品を成膜装置又はプレクリーン装置に用いた場合、膜状物質が付着する、或いはプラズマに触れる石英ガラスの表面である。但し、本発明の部品においては、その使用に際して、膜状物質が付着しない面、或いはプラズマに触れない面にセラミック溶射膜が溶射されていることを妨げるものではない。

【0014】本発明の石英ガラス部品は、表面粗さRaが5～20  $\mu\text{m}$ のセラミックス溶射膜が形成されていなければならない。表面粗さRaが5  $\mu\text{m}$ 未満では表面に付着した膜状物質の応力が十分に分散されず、付着性が十分でない。一方20  $\mu\text{m}$ を超えると、飛来した粒子が溶射膜の内部に十分に廻りこむことが出来ず、付着性が十分でない。ここでいう表面粗さRaは触針式の表面粗さ計で測定することができる。

【0015】セラミック溶射膜の相対密度は70～97%でなければならない。セラミック溶射膜の相対密度は、小さい方が表面の気孔が増えて表面積が大きくなり、膜状物質の付着性が向上する。また相対密度が小さいほうがセラミック溶射膜の内部応力が小さく、セラミック溶射膜自体が石英ガラスから剥離し難いという効果がある。一方、相対密度が小さ過ぎるとセラミック溶射膜自身の強度、セラミック溶射膜と石英ガラス間の密着性が低下する。逆に相対密度が高く緻密過ぎると、セラミック溶射膜の内部応力が大きく、セラミック溶射膜が石英ガラスから剥離し易い。そのため、セラミック溶射膜の相対密度は70～97%の範囲でなくてはならず、さらに好ましくは85～95%の範囲であることが好ましい。セラミック溶射膜の相対密度は、SEM断面の画像解析、或いは形成されたセラミック溶射膜を剥ぎとつ

てアルキメデス法で測定することが出来る。

【0016】セラミック溶射膜は特にアルミナ、部分安定化ジルコニア又はマグネシア—アルミナスピネルであることが好ましい。これらのセラミックはセラミックの中でも特に耐プラズマ性と膜状物質の付着性に優れている。アルミナの結晶型には $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\gamma$ 型があるが、本発明の石英ガラス部品では、いずれの結晶型も用いることが出来る。部分安定化ジルコニアはイトリア或いはセリアを1重量%～10重量%の範囲で添加したものをを用いることが好ましい。マグネシア—アルミナスピネルは、マグネシアとアルミナのモル比が1：1であるものをを用いることが好ましい。

【0017】セラミック溶射膜の材料として部分安定化ジルコニアを用いた場合には、膜状物質が付着した後に、それを酸エッチング以外の方法でも除去出来る。例えば、100～300℃、湿度50%以上の環境に保持することによって、容易かつ基材を傷めることなく、部分安定化ジルコニア溶射膜を膜状物質と共に脱離除去することが出来る。

【0018】セラミック溶射膜は高純度であることが好ましく、99重量%以上、特に99.9重量%以上であることが好ましい。半導体等の成膜やプレクリーンに石英ガラス部品を用いる場合、Naは特に好ましくない元素である。本発明の石英ガラス部品のセラミック溶射膜表面は直接プラズマにさらされ、溶射膜から不純物が飛び出す可能性があるため、特にNa含有量が0.05%以下であることが好ましい。溶射膜の純度は、溶射膜を剥離後溶解して化学分析するか、溶射膜の表面を蛍光X線分析することによって評価することが出来る。

【0019】セラミック溶射膜の膜厚は0.05～0.5mmであることが好ましい。0.05mm未満では溶射膜が不均一であるため、溶射膜を施したことによって得られる効果が不十分であり、0.5mmより厚いと溶射膜の内部応力により溶射膜が石英ガラスから剥がれ易い。セラミック溶射膜の膜厚は、厚みが既知の石英ガラス部品に溶射膜を形成した後に部品全体の厚みを測るか、或いは溶射後の断面を顕微鏡観察することによって測定することができる。

【0020】本発明の石英ガラス部品では、表面粗さRaが5～15  $\mu\text{m}$ で、マイクロクラックの平均長さが1～100  $\mu\text{m}$ であり、当該マイクロクラックの石英ガラス基材表面に対する平均角度が10～70°である石英ガラス基材上にセラミック溶射膜が形成されていることが好ましい。この様な表面形状の石英ガラス基材上に形成されたセラミックス溶射膜は、基材に対する密着性が高い。また、この様な制限された長さのマイクロクラックを有する石英ガラス自身は強度が高いという特徴がある。

【0021】石英ガラス基材は、石英ガラス基材表面に垂直で100  $\mu\text{m}$ を超える深いマイクロクラックが多い

ほど強度が下がりやすい。マイクロクラックは少ない方が良いが、長さ $20\mu\text{m}$ 以上のマイクロクラックが50個/ $\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

【0022】当該マイクロクラックの石英ガラス基材表面に対する平均角度は $10\sim 70^\circ$ であり、特に $40\sim 70^\circ$ の範囲であることが好ましい。平均角度が $10^\circ$ より小さい浅い角度のものは、石英ガラス基材の表面から石英ガラスが破片として剥離し易く、 $70^\circ$ を超えると石英ガラス基材本体の強度が低下する。

【0023】石英ガラス基材の表面粗さは触針式の表面粗さ計で評価することが出来、マイクロクラックの状態は光学顕微鏡による観察で確認することができる。マイクロクラックの平均角度はマイクロクラック50個程度の平均を求めれば良い。

【0024】次に本発明の石英ガラス部品は、幅が $5\sim 50\mu\text{m}$ の溝を $10\sim 200$ 本/ $\text{mm}$ 有する石英ガラス面上にセラミック溶射膜が形成されている石英ガラス部品である。

【0025】石英ガラス部品に幅が $5\sim 50\mu\text{m}$ の溝を有する石英ガラスでは、石英ガラスとセラミック溶射膜の密着性が著しく向上する。幅が $5\mu\text{m}$ 未満の溝では、溝の中にセラミック溶射膜が十分入り込めないためセラミック溶射膜へのアンカー効果が十分でなく、 $50\mu\text{m}$ を超える溝でもセラミック溶射膜との噛み込みが十分でない。

【0026】溝の長さはセラミック溶射膜との接触面積やセラミック溶射膜の内部応力による石英ガラスの割れを防ぐために短い方が好ましいが、適当な表面粗さを得るためには、ある程度の長さは必要である。そのため本発明の石英ガラス基材上の溝の長さは $10\sim 200\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0027】溝の数は $10\sim 200$ 本/ $\text{mm}$ の範囲である。溝の数が $10$ 本/ $\text{mm}$ より少ないとアンカー効果が十分でなく、 $200$ 本/ $\text{mm}$ を超えると溝と溝が重なり、効果が低減する。この様な溝は後述する特徴のあるブラスト処理、或いはブラスト処理とフッ酸を含む酸によるエッチングとの組み合わせで形成することが出来る。図1に溝が多数形成された石英ガラス表面を斜め方向から観察したSEM像を示す。細長い楕円形状の部分が夫々凹状の溝である。

【0028】本発明の溝を有する石英ガラス基材に形成するセラミック溶射膜の表面粗さRaは $1\sim 20\mu\text{m}$ の範囲である。石英ガラス上に上述の様な特徴のある溝を形成した場合、表面粗さRaが $1\sim 5\mu\text{m}$ の範囲でもセラミック溶射膜が石英ガラスから剥離しない。表面粗さRaが $5\sim 20\mu\text{m}$ の範囲では膜状物質の付着性に優れる。Raが $1\sim 5\mu\text{m}$ では、膜状物質の付着性は $5\sim 20\mu\text{m}$ の場合に比べて劣るが、耐プラズマ性が従来の部品に比べて特に優れている。

【0029】セラミック溶射膜はこの場合もアルミナ、

部分安定化ジルコニア又はマグネシア-アルミナスピネルであることが好ましい。

【0030】セラミック溶射膜の純度は99重量%以上、特に99.9重量%以上であり、Na含有量が0.05%以下であることが好ましい。またセラミック溶射膜の膜厚は $0.05\sim 0.5\text{mm}$ であることが好ましい。

【0031】さらに本発明の部品は上述の石英ガラス部品と併せて、セラミックを基材としたセラミック部品を提案するものである。本発明のセラミック部品はセラミック基材上に表面粗さRaが $5\sim 20\mu\text{m}$ のセラミック溶射膜が形成されているセラミック部品である。セラミックス部品の場合も同様にセラミック溶射膜の表面粗さRaが $5\sim 20\mu\text{m}$ で高い膜状物質の付着性が達成される。

【0032】本発明で言うセラミック基材上とは、少なくともセラミック部品を成膜装置又はプレクリーン装置に用いた場合、膜状物質が付着する、或いはプラズマに触れる部分のセラミック基材表面をさす。但し、膜状物質が付着しない面、或いはプラズマが触れない面にセラミック溶射膜が溶射されていることを妨げるものではない。

【0033】セラミック溶射膜の純度も99重量%以上、特に99.9重量%以上であり、Na含有量が0.05%以下であることが好ましい。セラミック溶射膜の膜厚は $0.05\sim 0.5\text{mm}$ であることが好ましい。

【0034】用いるセラミック基材としては、アルミナ、ジルコニア、ムライト、イットリウムアルミニウムガーネット、窒化珪素、窒化アルミニウムの焼結体などが使用できる。

【0035】セラミック部品の場合も、セラミック溶射膜はアルミナ、部分安定化ジルコニア、又はマグネシア-アルミナスピネルであることが特に好ましいが、アルミナの場合には、特に $\alpha$ -アルミナであることが好ましい。 $\alpha$ -アルミナは耐酸性が高いため、 $\alpha$ -アルミナの溶射膜上に付着した膜状物質を酸エッチングで除去する際に、溶射膜自体が溶解し難く、何回も繰り返して使用できるからである。

【0036】次に本発明の石英ガラス部品及びセラミック部品の製造方法を説明する。

【0037】本発明の石英ガラス部品は、石英ガラス基材上に、平均粒径が $30\sim 60\mu\text{m}$ の原料粉末を用い、プラズマ溶射法によりセラミック溶射膜を形成する。

【0038】用いる原料の平均粒径が $30\sim 60\mu\text{m}$ の範囲を用いてプラズマ溶射することによって本発明の範囲のセラミック溶射膜を形成することができる。平均粒径が $30\mu\text{m}$ 未満では、得られるセラミック溶射膜の表面粗さRaが小さくなり過ぎる。一方、 $60\mu\text{m}$ を超えると表面粗さRaが大きくなり過ぎて、膜状物質の付着性及びセラミック溶射膜自身の石英ガラス基材への密着

性が低いものとなる。原料粉末の平均粒径は、遠心沈降型の粒度分布測定装置等で測定することが出来る。

【0039】セラミックの溶射前には、石英ガラス基材表面はブラスト加工によって表面を荒らすことが好ましい。また石英ガラスをブラスト加工した後は、石英ガラスの表面に石英の割れたかけらが残っている為、セラミック溶射前に酸及び純水により洗浄する事が好ましい。この場合、超音波洗浄をすることが特に効果的である。

【0040】石英ガラス基材表面をグリットブラストすると、表面近傍にマイクロクラックが生じて石英ガラス基材の強度は下がる。ここで、部分安定化ジルコニア等からなる石英ガラス基材との衝突により破碎しない十分な靱性を有する球状のグリットを用い、該基材表面をブラストすることにより、セラミック溶射膜の下地となる石英ガラス基材の表面粗さRaが $5\sim 15\mu\text{m}$ で、該基材表面のマイクロクラックの平均長さが $100\mu\text{m}$ 以下、基材表面に対する平均角度が $70^\circ$ 以下の状態を形成することができる。ここで用いるグリットとしては、当初は球状でも使用時に割れて球状でなくなるものでは本発明の効果が得られ難い。例えばシリカグリット等は、使用前は球状であるが、靱性が低いためにブラスト時に球状でなくなるため、本発明で使用するのは好ましくない。

【0041】本発明のプラズマ溶射では、プラズマガンと石英ガラス基材間距離を $140\sim 180\text{mm}$ の範囲で、なおかつプラズマガスに水素を添加して行うことが好ましい。プラズマガンと石英ガラス基材間距離が $140\text{mm}$ より短いと、緻密で相対密度が $97\%$ 以上の溶射膜となり、溶射膜の内部応力によって溶射膜が石英ガラス基材から剥がれ易い。また溶射膜の表面粗さRaも小さくなり、膜状物質の付着性が低下する。一方、 $180\text{mm}$ より長いと、溶射膜の石英ガラスへの密着性が低く、溶射膜の表面粗さRaも $20\mu\text{m}$ を超えるため膜状物質の付着性が低下する。プラズマガンと基材間距離がさらに長くなると、溶射粒子が石英ガラス上につかなくなる。

【0042】プラズマ溶射は通常アルゴンガス中で行われるが、アルゴンに水素を添加することによりプラズマ炎の温度を高くすることが出来、特に先端部分のプラズマ温度の低下を抑制することが出来る。水素の添加は $10\sim 50\%$ 、特に $20\sim 40\%$ の範囲が好ましい。スプレーガンと基材距離を長くすると、プラズマ中の溶射液滴化粒子（一般にスプラッツと呼ばれる）が基材到達時に冷却され、溶射膜の表面が粗くなり、密度が下がることは先に引例した非特許文献1にも示されている。そのため単にスプレーガンと基材の距離を長くしただけでは、溶射膜の表面が粗くなり過ぎて本発明の範囲のセラミック溶射膜の表面形状を得ることはできない。本発明の方法では、スプレーガンと基材の距離を長くする際

に、プラズマガスの中に水素を添加することにより溶射液滴化粒子のプラズマ炎先端で好適な溶融状態が達成され、本発明の範囲のセラミック溶射膜の表面形状を実現できることを見出した。

【0043】本発明の石英ガラス部品のセラミック溶射膜を形成するには、特に高純度の原料を用いることが好ましい。特に $99\text{重量}\%$ 以上、さらには $99.9\text{重量}\%$ 以上の高純度品を用いることが好ましい。溶射原料粉末は電融粉碎法、造粒法などで作製することもでき、造粒顆粒を焼結して相対密度 $80\%$ 以上に緻密化した球状の粉末を用いることが本発明の表面形状を達成する上で特に好ましい。

【0044】本発明の石英ガラス部品の純度を上げる、特に表面のNa含有量を下げするためには、セラミック溶射膜を形成後、酸洗浄しても良い。酸洗浄の液としては、硝酸、フッ酸の水溶液などがあげられ、数十分～数時間の浸漬により表面のNa含有量を低減することができる。

【0045】次に本発明の幅が $5\sim 50\mu\text{m}$ の溝を $10\sim 200$ 本/mm有する石英ガラス基材面上にセラミック溶射膜が形成されている石英ガラス部品は、石英ガラス基材の表面をブラスト加工した後、少なくともフッ化水素を含む酸でエッチング処理して溝を形成し、その後、セラミック溶射膜を形成することによって製造する。

【0046】当該部品は、セラミックの溶射前にまずアルミナなどのグリットによりブラスト加工により表面を粗らし、表面粗さRaとして $2\sim 20\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $5\sim 15\mu\text{m}$ の粗面を形成する。石英ガラス基材表面は、ブラスト加工するとマイクロクラックを含む強度の弱い層が形成されるが、本発明の場合、ブラスト加工の後にフッ酸を含む酸でエッチングして特徴のある基材表面を形成する。

【0047】石英ガラスのブラスト加工では、特に球状のグリットを用いることが好ましい。石英ガラスをグリットでブラスト加工すると、通常は表面近傍にマイクロクラックが生じて石英ガラスの強度が下がるが、本発明では、球状のグリットを用いて石英ガラス表面をブラスト加工すると、 $100\mu\text{m}$ を超える石英ガラスに深く食い込んだクラックを形成することなく、 $100\mu\text{m}$ 以下の好適なマイクロクラックを石英ガラス基材表面に形成出来る。

【0048】また特に球状のグリットを用いた場合、溝の長さが $10\sim 200\mu\text{m}$ で比較的短く、なおかつ表面粗さRaが $5\sim 15\mu\text{m}$ の粗面を形成することが出来る。球状グリットを用いた場合、生成する溝の長さはグリットの直径より短いものが得られ易い。そのため球状グリットの直径は $200\mu\text{m}$ 以下の物を用いることが好ましい。

【0049】グリットの材質としては、アルミナ、炭化珪素、ジルコニアなどを用いる事が可能である。球状の



グリットを用いる場合は、石英ガラス基材との衝突により破碎しない十分な靱性を有するものが好ましく、このような材質としては特に部分安定化ジルコニアが好ましい。

【0050】次にブラスト加工した石英ガラスを少なくともフッ酸を含む酸でエッチング処理する。エッチング処理では、強度の低下した部分が溶解除去されるだけでなく、本発明の特徴である幅が $5\sim 50\mu\text{m}$ の溝が形成される。この様な溝は先のブラスト加工によって形成された $100\mu\text{m}$ 以下のマイクロクラックを核として、クラックの割れ目を広げる様にして形成される。

【0051】エッチングに用いる酸のフッ酸の濃度は $5\sim 50$ 重量%の範囲が好ましい。エッチング処理時間はフッ酸の濃度や温度によっても異なるが、 $0.5\sim 24$ 時間の範囲である。フッ酸には硝酸などの酸を添加してもよい。形成される溝は、顕微鏡で観察する事により確認できる。溝幅が $10\sim 20\mu\text{m}$ 程度になってからはエッチング速度は遅くなるため、溝のサイズを制御する事は容易である。この溝は酸濃度と時間の調整によって $10\sim 200$ 本/mmの数に調整出来る。

【0052】ここで、グリットWA#220を用いて、圧力 $0.5\text{MPa}$ でブラスト後、 $24$ 重量%フッ化水素酸で $1$ 時間エッチング処理した石英ガラス基材表面にアルミナ溶射膜を形成した石英ガラス部品の断面を図2に示す。幅が $10\sim 30\mu\text{m}$ の溝にセラミック溶射膜がしっかりとアンカーされていることが観察される。比較のために図3に石英ガラス基材をブラスト加工（グリットWA#60、圧力 $0.5\text{MPa}$ ）した後にフッ酸でエッチングすることなく直接アルミナの溶射膜を形成した石英ガラス部品の断面を示す。図3では石英ガラス基材の強度を低下させる深いマイクロクラックが多数観察される上に、割れて剥がれかけたかけらの残存が確認できる。さらにマイクロクラックの中にはセラミック溶射膜が入り込んでおらず、溶射膜のアンカー効果が不十分で、密着性が低いことがわかる。

【0053】セラミック溶射膜の形成方法はプラズマ溶射法が特に好ましいが、溝を形成した石英ガラスを用いる本発明の石英ガラス部品の場合は、高速フレイム溶射法、爆発溶射法、ローカイド溶射法などを適用することも可能である。溶射膜の形成にプラズマ溶射法を用いた場合、その条件は先に示した条件と同様である。

【0054】セラミック溶射膜に用いる溶射原料の純度、膜厚、溶射するセラミックの種類、溶射後の酸洗浄等の好ましい態様は、先の石英ガラス部品の場合と同様である。

【0055】次にセラミック基材上に表面粗さRaが $5\sim 20\mu\text{m}$ のセラミック溶射膜が形成されているセラミック部品は、平均粒径が $30\sim 60\mu\text{m}$ の原料粉末を用いたプラズマ溶射法によりセラミック溶射膜を形成して製造することが出来る。

【0056】セラミックを基材として用いる場合、セラミック溶射をする前のブラスト加工、酸での洗浄、原料粉末の純度、原料粉末の形状、溶射膜の膜厚、溶射におけるスプレーガンと基板の距離、プラズマガスの組成等の好ましい範囲は前述の石英ガラス部品の場合と同様である。

【0057】ここでセラミック部品の場合、セラミック溶射膜の形成後に $1000^\circ\text{C}$ 以上 $1600^\circ\text{C}$ 以下で熱処理することが好ましい。 $1000^\circ\text{C}$ 以上に熱処理することにより、セラミック溶射膜の結晶欠陥が低減し、セラミック溶射膜の耐酸性が向上する。セラミック溶射膜の耐酸性が向上すると、セラミック部品を成膜やプレクリーニングに用いた後、酸エッチングによって部品上の付着した膜状物質を除去する際に、セラミック溶射膜自身の溶解が少なく、何回も繰り返し部品を使用することができる。熱処理の効果が発現する理由としては、例えばセラミック溶射膜がアルミナの場合、 $1000^\circ\text{C}$ 以上で熱処理することにより、溶射膜中のγ-アルミナの含有量が減ることが挙げられる。アルミナ以外の場合でも、結晶の格子欠陥の低減によって、同様の効果が得られる。一方、熱処理温度が $1600^\circ\text{C}$ を超えると、部品の割れ等の問題があり好ましくない。熱処理時間は、数分から $10$ 時間程度、 $30$ 分から $3$ 時間程度の範囲であり、熱処理雰囲気は大気中或いは純酸素雰囲気中に行うことが好ましい。

【0058】セラミック溶射膜を形成した石英ガラス部品及びセラミック部品は、成膜装置やプレクリーニング装置のベルジャー、シールドあるいは絶縁部品で堆積膜が付着する部分の部品として用いることが出来る。ここで成膜とは、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法やスパッタ法等の気相プラズマを利用して基板上に薄膜を形成する方法を言い、プレクリーニングとは、基板の表面をプラズマによってエッチングして清浄化することを言う。

【0059】

【実施例】本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0060】実施例1

図4に断面の概要図を示したプレクリーニングに用いる石英ベルジャーを作製した。石英ベルジャー41内面をホワイトアルミナのグリットWA#60を用いて、圧力 $0.5\text{MPa}$ でブラスト後、純水で超音波洗浄し、オーブンで乾燥した。その後、石英ベルジャーの内面に、Arと $\text{H}_2$ の流量比を $80:20$ としてプラズマ溶射によりアルミナ溶射膜42を形成した。プラズマ溶射には、電融粉碎法で作製した純度 $99.8\%$ で平均粒径 $30\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ の2種類の溶射材を用いた。溶射膜の膜厚は、場所により異なるが $0.2\sim 0.3\text{mm}$ であった。溶射膜の表面粗さRaは、溶射材の平均粒径 $30\mu\text{m}$ 、

50  $\mu\text{m}$ に対して、それぞれ9  $\mu\text{m}$ 、12  $\mu\text{m}$ であった。溶射後、温度40℃に保たれた5重量%の硝酸水溶液に1時間浸漬後、超純水で超音波洗浄し、クリーンオープンで乾燥し、セラミック溶射膜がアルミナである石英ベルジャーを完成した。

【0061】フッ酸で剥がしたアルミナ溶射膜をアルキメデス法で相対密度を測定した。実施例1で溶射材の平均粒径が30  $\mu\text{m}$ の場合の溶射膜の相対密度は83%、平均粒径が50  $\mu\text{m}$ の場合の溶射膜の相対密度は80%であった。

#### 【0062】実施例2

石英ベルジャー41内面をホワイトアルミナのグリットWA#60を用いて、圧力0.5MPaでブラスト後、純水で超音波洗浄し、オープンで乾燥した。その後、石英ベルジャーの内面に、ArとH<sub>2</sub>の流量比を75:25、プラズマガンと石英ガラス基材の距離を150mmとしてプラズマ溶射によりアルミナ溶射膜42を形成した。プラズマ溶射には、平均粒径が50  $\mu\text{m}$ で焼結により約95%の相対密度である球状のアルミナ造粒粉末（純度99.99重量%）を用いた。溶射膜の膜厚は、場所により異なるが0.2~0.3mmであった。溶射膜の表面粗さRaは13  $\mu\text{m}$ であった。溶射後、超純水で超音波洗浄し、クリーンオープンで乾燥し、石英ベルジャーを完成した。フッ酸で剥がしたアルミナ溶射膜について、アルキメデス法で溶射膜の相対密度を測定したところ、相対密度は81%であった。アルミナ溶射膜のNa含有量を蛍光X線分析法により測定したところ、検出限界の0.01重量%未満であった。

#### 【0063】実施例3

原料粉末に、平均粒径が40  $\mu\text{m}$ のYSZ粉末（イットリア5重量%含有部分安定化ジルコニア）、及び平均粒径45  $\mu\text{m}$ で99.9%のアルミナと99.9%のマグネシアを1:1に混合して作製した顆粒の球状造粒粒子（各純度99.9重量%）を用い、実施例2と同様の方法で石英ガラス部品を作製した。溶射膜の膜厚は0.2~0.3mm、溶射膜の表面粗さRaが夫々15  $\mu\text{m}$ 、17  $\mu\text{m}$ の石英ガラス部品が得られた。アルキメデス法による溶射膜の相対密度は、夫々88%と92%であった。

#### 【0064】比較例1

石英製のベルジャー内面をホワイトアルミナのグリットWA#60を用いて、圧力0.5MPaでブラスト後、超純水で超音波洗浄し、クリーンオープンで乾燥し、アルミナ溶射膜を形成する事無く石英ベルジャーとした。石英ベルジャーの表面粗さは5  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0065】比較例2

溶射材の平均粒径を20  $\mu\text{m}$ とし、ArとH<sub>2</sub>の流量比を70:30とし、プラズマガンと石英ガラスの距離を80mmとした他は実施例1と同様の方法でアルミナ溶射膜付き石英ベルジャーを作製した。溶射膜の表面粗さ

は3  $\mu\text{m}$ であり、表面粗さが小さいものであった。

#### 【0066】実施例4

実施例1、2、3いずれの石英ベルジャーも溶射膜のはがれがなく良好な仕上がりであった。実施例1、2、3及び比較例1、2の石英ベルジャーをプレクリーニング装置に用いた。アルミナ溶射膜の無い比較例1、アルミナ溶射膜の表面粗さRaの小さい比較例2は、100時間使用後、装置内に石英ベルジャーから剥離した膜状物質に起因する粒子が採取されたが、実施例1、2、3の場合、200時間使用後においても剥離粒子は観測されず、同一条件の使用において、2倍の時間連続的に使用できることが確認出来た。比較例2の場合、付着した膜状物質の剥離だけでなく、アルミナ溶射膜自体の剥離、剥れ上がりが観測された。

【0067】同様に実施例1、2、3及び比較例1、2の石英ベルジャーをCVD法による成膜装置に用いた。アルミナ溶射膜の無い比較例1、アルミナ溶射膜の表面粗さRaの小さい比較例2は、70時間使用後に装置内に付着した膜状物質の剥離による粒子が採取されたが、実施例1、2、3の場合、150時間使用後においても剥離粒子は観測されず、同一条件の使用において、2倍の時間連続的に使用できることが確認出来た。

#### 【0068】実施例5

幅10mm、長さ40mm、厚み6mmの石英ガラス板をホワイトアルミナのグリットWA#48と、粒径分布が20~125  $\mu\text{m}$ の部分安定化ジルコニアビーズを用いて、圧力0.5MPaでブラスト後、純水で超音波洗浄し、オープンで乾燥した。石英ガラス板をブラストした面の表面粗さRaは夫々7  $\mu\text{m}$ 、8  $\mu\text{m}$ であった。その後、石英ガラス板のブラストした面に、ArとH<sub>2</sub>の流量比を75:25としてプラズマ溶射によりアルミナ溶射膜を形成し、石英ガラス部品を作製した。プラズマ溶射には、電融粉碎法で作製した純度99.9%で平均粒径40  $\mu\text{m}$ の溶射材を用いた。溶射膜の膜厚は、0.2mmであった。溶射膜の表面粗さRaはいずれも11  $\mu\text{m}$ であった。

【0069】アルミナグリットと球状の部分安定化ジルコニアグリットを用いて試作した石英ガラス板を各々11枚準備し、各1枚の断面を光学顕微鏡で10mm焦点を移動させながら長さ20  $\mu\text{m}$ 以上のマイクロクラックについて調べた。アルミナグリットを用いた場合マイクロクラックの平均長さが130  $\mu\text{m}$ で基材表面に対する平均角度はほぼ90°であったが、球状の部分安定化ジルコニアグリットを用いた場合はマイクロクラックの平均長さが80  $\mu\text{m}$ で基材表面に対する平均角度は約60°であった。また、各々11枚について曲げ強度を測定したところ、アルミナグリットの場合は40MPa、球状ジルコニアグリットの場合は60MPa、また、ブラスト前の石英ガラス板が100MPaであった。ブラスト材を球状の部分安定化ジルコニアビーズを用いること



で特に曲げ強度の低下が抑えられることがわかった。

#### 【0070】実施例6

石英ベルジャー51内面をホワイトアルミナ(WA)のグリットを用いて、圧力0.5MPaでブラスト後、内面に24重量%フッ化水素酸を注ぎ、1時間保持してエッチング処理することにより、溝の層52を形成した。ここでグリットとして、WA#220、WA#120、WA#60の3種類を用いて、3個の石英ベルジャーを作製した。エッチング処理後の、各々の石英ベルジャー内面の表面粗さRaは、グリットWA#220、WA#120、WA#60に対して、それぞれ、4 $\mu$ m、8 $\mu$ m、14 $\mu$ mであった。いずれも溝幅は10~30 $\mu$ mで、溝の長さはWA#220で10~120 $\mu$ m、WA#120で10~200 $\mu$ m、WA#60で20~300 $\mu$ mであった。溝52を形成した各々の石英ベルジャーの内面に、プラズマ溶射によりアルミナ溶射膜53を形成した。プラズマ溶射には、平均粒径50 $\mu$ mで純度99.8%の溶射材を用いた。溶射膜の膜厚は、場所により異なるが0.2~0.4mmであった。溶射膜の表面粗さは、グリットWA#220、WA#120、WA#60に対して、それぞれ、9 $\mu$ m、10 $\mu$ m、14 $\mu$ mであった。溶射後、クリーンルーム中で洗浄を行い、セラミック溶射膜がアルミナである石英ベルジャーを完成した。石英ベルジャーの構造の概略を図5に示す。

#### 【0071】実施例7

石英ベルジャー51内面をYSZ(5重量%イットリア添加部分安定化ジルコニア焼結顆粒：球状で粒径40~120 $\mu$ m)を用いて、圧力0.5MPaでブラスト後、内面に24重量%フッ化水素酸を注ぎ、1時間保持してエッチング処理することにより、表面粗さRaが7 $\mu$ m、溝幅が10~30 $\mu$ mで溝の長さが10~120 $\mu$ mの溝の層52を形成した。次に石英ベルジャーの内面に、YSZ溶射顆粒(5重量%イットリア添加部分安定化ジルコニア焼結顆粒：球状で平均粒径40 $\mu$ m)及び平均粒径45 $\mu$ mで99.9%のアルミナと99.9%のマグネシアを1:1に混合して作製した顆粒を用いてプラズマガンと石英ガラスの距離を150mmとしてプラズマ溶射により部分安定化ジルコニア溶射膜、及びマグネシア-アルミナスピネル溶射膜53を形成した。溶射膜の膜厚は何れも0.15~0.25mmで、溶射膜の表面粗さは夫々12 $\mu$ m、15 $\mu$ mであった。溶射後、クリーンルーム中で洗浄を行い、セラミック溶射膜が部分安定化ジルコニア、及びマグネシア-アルミナスピネルである石英ベルジャーを夫々完成した。

#### 【0072】実施例8

実施例6、7ではいずれの石英ベルジャーも溶射膜に全くはがれがなく良好な仕上がりであった。実施例6、7と比較例1、2の石英ベルジャーをプレクリーニングに用いた。比較例1、2の石英ベルジャーは、50時間使用後に装置内に膜状物質の剥離による粒子が採取された

が、実施例6、7の場合、100時間使用後においても剥離粒子は観測されず、同一条件の使用において、2倍の時間連続的に使用できることが確認出来た。

【0073】同様に実施例6、7、比較例1、2の石英ベルジャーをスパッタ法による成膜に用いた。アルミナ溶射膜の無い比較例1、アルミナ溶射膜の表面粗さRaの小さい比較例2は、70時間使用後に装置内に膜状付着物の剥離による粒子が採取されたが、実施例6、7の場合、150時間使用後においても剥離粒子は観測されず、同一条件の使用において、2倍の時間連続的に使用できることが確認出来た。

【0074】ここで実施例7の部分安定化ジルコニアの溶射膜を形成した石英ベルジャーを、スパッタ成膜装置で連続使用後に温度130℃、湿度90%の環境に6時間放置した。部分安定化ジルコニア溶射膜は付着した膜状物質とともにほとんど剥がれ落ちた。わずかに残った部分も純水中で超音波洗浄することにより簡単に除去することができた。

#### 【0075】実施例9

プレクリーニングに用いるセラミックシリンダーを作製した。セラミックシリンダー(99.9%アルミナ製)を炭化珪素グリットC#24を用いて、圧力0.5MPaでブラストすることにより表面粗さRaを9 $\mu$ mとした。次にセラミックスシリンダーの内面に、YSZ溶射顆粒(5重量%イットリア添加部分安定化ジルコニア焼結顆粒：球状で平均粒径40 $\mu$ m)を用いてプラズマ溶射により部分安定化ジルコニア溶射膜を形成した。セラミックシリンダーの一部を切り出して評価した結果、溶射膜の膜厚は0.1~0.2mmで、溶射膜の表面粗さは11 $\mu$ mであった。溶射後、クリーンルーム中で洗浄を行い、セラミック溶射膜が部分安定化ジルコニアであるセラミックシリンダーを完成した。

#### 【0076】実施例10

セラミックシリンダーを炭化珪素グリットC#24を用いて圧力0.5MPaでブラスト後、硝酸(硝酸30%、フッ酸24%混合水溶液)に2時間浸漬した他は実施例9と同様の方法でプラズマ溶射により部分安定化ジルコニア溶射膜を形成し、セラミックシリンダーを完成した。セラミックシリンダーの一部を切り出して評価した結果、表面粗さRaは9 $\mu$ mであった。

【0077】実施例9と10の溶射膜の剥離強度を測定することによって密着性を比較した。密着性は、セラミックと溶射膜を治具に接着剤で張付け、反対方向に引っ張り、剥れる時の剥離強度で評価した。剥離強度は実施例9で3MPa、実施例10で5MPaであった。ブラスト後のセラミックシリンダーの硝酸浸漬により、溶射膜の密着性が向上する事が示された。

#### 【0078】比較例3

セラミックシリンダーをアルミナグリットWA#24を用いて圧力0.5MPaでブラストすることにより表面

粗さ  $R_a$  を  $3\mu\text{m}$  とした後、プラズマ溶射による溶射膜を形成しないでセラミックシリンダーとした。

#### 【0079】実施例11

実施例9、10と比較例3のセラミックシリンダーをCVD成膜装置とプレクリーニング装置に用いた。同一条件での比較において、実施例9、10のセラミックシリンダーは溶射膜の無い比較例3に比べて2倍以上の時間連続的に使用できた。

【0080】次に、CVD成膜装置で連続使用後のセラミックシリンダーを温度  $140^\circ\text{C}$ 、湿度  $75\%$  の環境に6時間放置した。部分安定化ジルコニア溶射膜は付着した膜状物質とともにほとんど剥がれた。わずかに残った部分も純水で超音波洗浄することにより除去することができた。

#### 【0081】実施例12

ドーナツ状のセラミックリング (  $99.9\%$  アルミナ製 ) を炭化珪素グリットC # 24を用いて、圧力  $0.5\text{MPa}$  でブラストすることにより表面粗さ  $R_a$  を  $9\mu\text{m}$  とした。次にセラミックリングに、平均粒径  $35\mu\text{m}$  で  $99.9\%$  のアルミナ粉末を用いてプラズマ溶射によりアルミナ溶射膜を形成した。溶射膜の膜厚は、 $0.1\sim 0.2\text{mm}$  で、溶射膜の表面粗さ  $R_a$  は  $10\mu\text{m}$ 、X線回折により結晶形はほとんど $\gamma$ -アルミナであった。セラミックリングは4個作成し、その内3個は溶射後、電気炉に投入し、夫々  $900^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$  で各2時間保持して十分温度が下がった後に取り出した。クリーンルーム中で洗浄を行い、4個のセラミックリングを完成した。

【0082】完成後、セラミックリングをスパッタ成膜及びプレクリーニングに用いたところ溶射膜の無い比較例3に比べて2倍以上連続的に使用を継続できた。

【0083】次にセラミックリングを各々使用後半分に切り取って、半分を硝フッ酸 ( 硝酸  $30\%$ 、フッ酸  $24\%$  混合水溶液 ) に20分間浸漬してプレクリーニングによって付着した膜状物質を全て除去した。さらに5時間硝フッ酸に浸漬後、硝フッ酸に浸漬していないセラミックリングと溶射膜の剥離強度を測定することによって密着性を比較した。密着性は、セラミック基材と溶射膜を治具に接着剤で張付けて反対方向に引っ張り、剥れる時の剥離強度で評価した。

【0084】硝フッ酸に浸漬していないサンプルの溶射膜の剥離強度は、熱処理無し、熱処理温度  $900^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$  に対して、各々  $4\text{MPa}$ 、 $6\text{MPa}$ 、 $10\text{MPa}$ 、 $15\text{MPa}$  であった。また、硝フッ酸に浸漬したサンプルの剥離強度は、熱処理無し、熱処理温度  $900^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$  に対して、各々、 $0.5\text{MPa}$ 、 $2\text{MPa}$ 、 $8\text{MPa}$ 、 $13\text{MPa}$  であった。 $1000^\circ\text{C}$  以上の熱処理により剥離強度は2倍以上となっており、硝フッ酸処理をした後も溶射膜の密着性が高い溶射膜であることがわかった。X線回折によ

り溶射膜の結晶型を調べたところ、 $1100^\circ\text{C}$  以上の熱処理を行った試料では結晶型がほとんど $\alpha$ -アルミナであり、 $\gamma$ -アルミナは観測されなかった。

#### 【0085】実施例13

次にマグネシア-アルミナスピネルの溶射膜を有するドーナツ状のセラミックリングを作成した。セラミックリング (  $99.9\%$  アルミナ製 ) を炭化珪素グリットC # 24を用いて、圧力  $0.5\text{MPa}$  でブラストすることにより表面粗さ  $R_a$  を  $9\mu\text{m}$  とした。次にセラミックリングに、平均粒径  $45\mu\text{m}$  で  $99.9\%$  のアルミナと  $99.9\%$  のマグネシアを  $1:1$  に混合して作製した顆粒を用いてプラズマ溶射によりスピネル溶射膜を形成した。溶射膜の膜厚は、 $0.1\sim 0.2\text{mm}$  で、溶射膜の表面粗さ  $R_a$  は  $12\mu\text{m}$ 、X線回折により結晶形はスピネル構造であった。セラミックリングは4個作成し、その内3個は溶射後、電気炉に投入し、各々  $900^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$  で各2時間保持して十分温度が下がった後に取り出した。クリーンルーム中で洗浄を行い、4個のセラミックリングを完成した。

【0086】セラミックリングをプレクリーニングに用いたところ溶射膜の無い比較例3に比べて2倍以上連続的に使用を継続できた。

【0087】次にセラミックリングを使用後半分に切り取って、各々半分を硝フッ酸 ( 硝酸  $30\%$ 、フッ酸  $24\%$  混合水溶液 ) に20分間浸漬してプレクリーニングの付着膜を全て除去できた。さらに5時間硝フッ酸に浸漬後、硝フッ酸に浸漬していないセラミックリングとともにサンプルを切り出し、溶射膜の密着性を調べた。密着性は、セラミック基材と溶射膜を治具に接着剤で張付けて反対方向に引っ張り、剥れる時の剥離強度で評価した。

【0088】硝フッ酸に浸漬していないサンプルの剥離強度は、熱処理無し、熱処理温度  $900^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$  に対して、各々  $5\text{MPa}$ 、 $7\text{MPa}$ 、 $12\text{MPa}$ 、 $18\text{MPa}$  であった。また、硝フッ酸に浸漬したサンプルの剥離強度は、熱処理無し、熱処理温度  $900^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$  に対して、各々、 $1\text{MPa}$ 、 $2\text{MPa}$ 、 $9\text{MPa}$ 、 $15\text{MPa}$  であった。 $1000^\circ\text{C}$  以上の熱処理により密着性は2倍以上、硝フッ酸に浸漬後も密着性の高い溶射膜が形成された。

#### 【0089】

【発明の効果】本発明の石英ガラス部品及びセラミック部品は以下の効果を有する。

(1) 従来の石英ガラス部品及びセラミック部品に比べて膜状物質の付着性に優れるため、成膜装置やプレクリーニング装置に使用した際に、膜状物質の剥離に起因する発塵による製品汚染がなく、なおかつ長時間の連続使用が可能である。

(2) 基材がセラミック溶射膜を密着させるアンカー効果に優れた溝形状を有しているものは、基材とセラミック溶射膜の密着性に優れ、セラミック溶射膜自体の剥離

がない耐久性に優れた部品である。

( 3 ) 本発明の部品で表面粗さ  $R_a$  が  $1 \sim 5 \mu m$  のものは、従来の部品に比べて耐プラズマ性に優れており、部品のプラズマによる腐食による発塵、部品の劣化がなく、製品汚染がなく、なおかつ長時間の連続使用が可能である。

【 0090 】

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 プラスト加工とフッ酸エッチング処理後の石英ガラス表面を斜めから観察した SEM 像である。

【 図 2 】 プラスト加工とフッ酸エッチング処理をした石英ガラス表面にセラミック溶射膜を溶射した断面の SEM 像である。

【 図 3 】 プラスト加工だけでフッ酸エッチング処理をしない石英ガラス表面にセラミック溶射膜を溶射した断面の SEM 像である。

【 図 4 】 プラスト加工した上にセラミックス溶射膜を形成した石英ベルジャアの断面図の模式図である。

【 図 5 】 プラスト加工とフッ酸エッチングをした上にセラミックス溶射膜を形成した石英ベルジャアの断面図の

模式図である。

【 符号の説明 】

21 : 石英ガラス基材

22 : プラスト及びフッ酸エッチング処理した石英ガラス基材表面

23 : セラミック溶射膜

24 : セラミック溶射膜が石英ガラス基材表面にアンカー状に食い込んだ溝

31 : 石英ガラス基材

32 : プラストした石英ガラス基材表面

33 : セラミック溶射膜

34 : 石英ガラス基材の強度を低下する深いマイクロクラック

35 : 石英ガラス基材表面の剥離しかけたかけら

41 : 石英ベルジャア

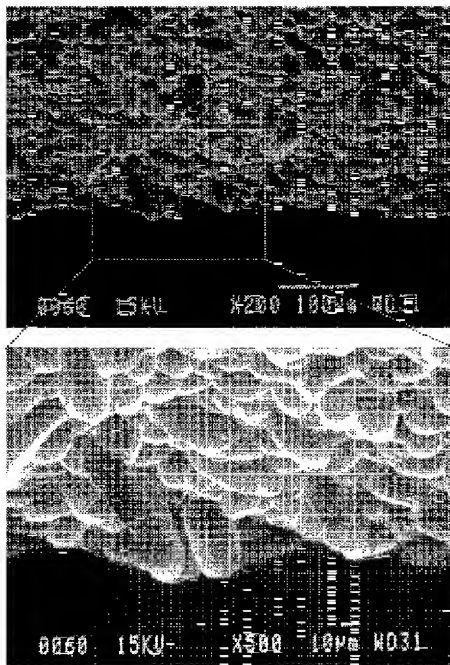
42 : セラミック溶射膜

51 : 石英ベルジャア

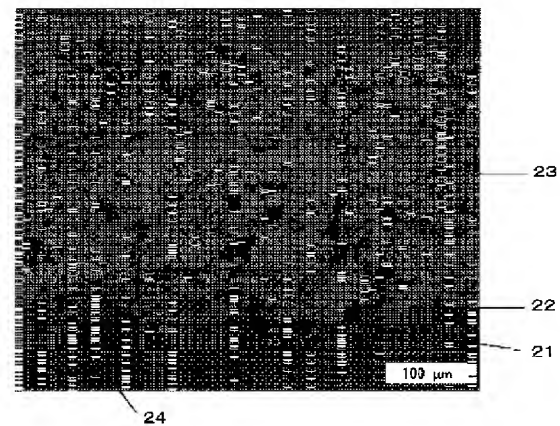
52 : 溝が形成された石英ガラス基材の表面層

53 : セラミック溶射膜

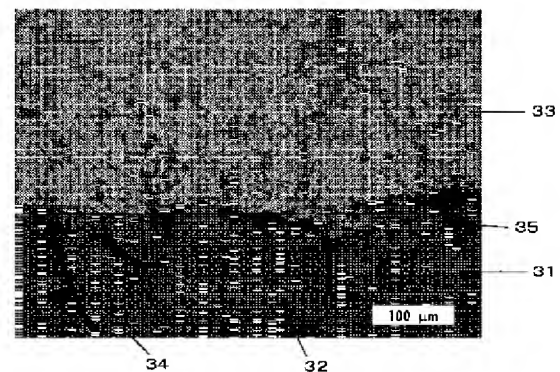
【 図 1 】



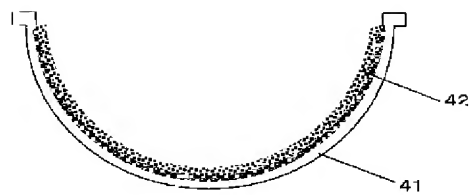
【 図 2 】



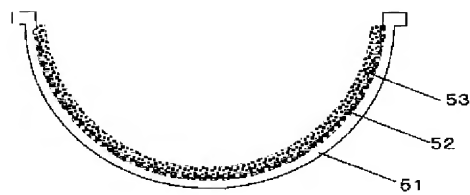
【 図 3 】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
C 2 3 C	4/02	C 2 3 C	4/02
	4/10		4/10
F ターム(参考)	4G059 AA08 AA20 AC01 EA01 EA07 EB05		
	4K031 AA01 AA08 AB02 AB07 BA01 BA02 BA04 CB01 CB18 CB41 CB42 CB43 DA04 EA01 EA12 FA01		

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-212598**

(43)Date of publication of application : **30.07.2003**

---

(51)Int.Cl.

C03C 17/25

C03C 19/00

C04B 41/87

C04B 41/91

C23C 4/02

C23C 4/10

---

(21)Application number : **2002-305754**

(71)Applicant : **TOSOH CORP**

(22)Date of filing : **21.10.2002**

(72)Inventor : **TAKAHASHI KOYATA**

**OKAMOTO MICHIO**

**ABE MASANORI**

---

(30)Priority

Priority number : **2001347239**

Priority date : **13.11.2001**

Priority country : **JP**

**2001347240**

**13.11.2001**

**JP**

---

### **(54) QUARTZ GLASS AND CERAMIC PART, AND MANUFACTURING METHOD**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide excellent quartz glass and ceramic parts which are used in a film-forming device and in a precleaning device of a substrate of a semiconductor, of which the deposited film-shaped material has a high adhesive property and high plasma resistance and which can be continuously used for a long time.

SOLUTION: In the quartz glass and ceramic parts which are used in the film-forming device and in the precleaning device of the semiconductor, the surfaces of which are covered with a ceramic thermally sprayed film and which have surface roughness Ra controlled between 5  $\mu\text{m}$  and 20  $\mu\text{m}$ , have the high adhesive property of the film-shaped material, the parts having the surface roughness Ra controlled between 1  $\mu\text{m}$  and 5  $\mu\text{m}$  have high plasma resistance. Further the parts in which a groove-shape having large anchor effect toward the thermally sprayed film is formed on a surface of a base material where the ceramic thermally sprayed film is formed, cause no exfoliation of the ceramic thermally sprayed film itself from the base material and have high durability.